

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-286619

(43)公開日 平成11年(1999)10月19日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 9 C	3/10	C 0 9 C	3/10
A 6 1 K	7/42	A 6 1 K	7/42
C 0 1 G	9/02	C 0 1 G	9/02 Z
	23/04		23/04 Z
C 0 9 C	1/00	C 0 9 C	1/00
審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平10-88496

(22)出願日 平成10年(1998)4月1日

(71)出願人 000206901

大塚化学株式会社

大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号

(72)発明者 中尾 竜二

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社徳島研究所内

(74)代理人 弁理士 目次 誠 (外1名)

(54)【発明の名称】 表面被覆酸化物粒子及びそれを用いる化粧料

(57)【要約】

【課題】 分散性に優れ、触媒活性の抑制された酸化チタン、酸化亜鉛もしくは酸化セリウム粒子及びそれを用いる化粧料を得る。

【解決手段】 酸化チタン、酸化亜鉛もしくは酸化セリウムより選ばれる酸化物粒子の表面に重合触媒を形成し、該触媒上で重合性単量体を重合せしめることにより、高分子重合体で酸化物粒子の表面を被覆することを特徴としている。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 酸化チタン、酸化亜鉛もしくは酸化セリウムより選ばれる粒子の表面を高分子重合体で被覆したことを特徴とする表面被覆酸化物粒子。

【請求項2】 高分子重合体がオレフィン樹脂である請求項1に記載の表面被覆酸化物粒子。

【請求項3】 平均粒子径が0.01～0.1 $\mu$ mである請求項1または2に記載の表面被覆酸化物粒子。

【請求項4】 酸化チタン、酸化亜鉛もしくは酸化セリウムより選ばれる酸化物粒子の表面に重合触媒を形成し、該触媒上で重合性単量体を重合せしめることにより高分子重合体で被覆することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の表面被覆酸化物粒子の製造方法。

【請求項5】 重合触媒が、遷移金属化合物（第一触媒成分）と周期律表第II族または第III族金属の有機金属化合物（第二触媒成分）からなる有機金属錯化合物触媒である請求項4に記載の製造方法。

【請求項6】 請求項1～3のいずれか1項に記載の表面被覆酸化物粒子または請求項4もしくは5に記載の製造方法により得られる表面被覆酸化物粒子を含有する化粧料。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は表面被覆酸化物粒子及びその製造方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】従来、紫外線から皮膚を保護する目的で、化粧料に微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛または微粒子酸化セリウムなどの紫外線遮断剤を配合することが行われている。しかしながら、これら微粒子紫外線遮断剤は粒子径が小さいため化粧料の処方時に凝集して紫外線遮断効果が低下するという問題があった。また、これら微粒子紫外線遮断剤は、表面活性が強く、太陽光が照射されると光触媒能を発現し、空気中の酸素が触れると活性酸素を発生させるため、流通時においては安定性に劣り、使用時には皮膚に炎症を引き起こすという問題を有していた。

【0003】これまでに化粧料の処方時の凝集を抑制する目的で、微粒子表面を高級脂肪酸またはそれらの塩からなる疎水化剤で疎水化する方法が提案されている（特開昭58-62106号公報）。しかしながら、この方法は、単に表面処理しているに過ぎないため微粒子表面から疎水化剤が容易に離脱し、処方時の凝集を十分に抑えることは難しかった。さらに、この方法によっては、微粒子の表面活性を抑制することはできなかった。

【0004】また、これらの微粒子の表面活性を抑制するため、微粒子表面をN-モノ長鎖アシル塩基性アミノ酸で表面処理する方法も提案されている（特開平7-277937号）。しかしながら、該方法によっても、表

面活性を十分抑制することはできなかった。

**【0005】**

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、分散性に優れ触媒活性の抑制された酸化チタン、酸化亜鉛もしくは酸化セリウム粒子を提供することを目的としている。また、本発明は該粒子を用いた化粧料を提供することを目的としている。

**【0006】**

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決するため鋭意研究した結果、これらの粒子の分散性を改善し、触媒活性を抑制する方法を見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明は酸化チタン、酸化亜鉛もしくは酸化セリウムより選ばれる粒子の表面を高分子重合体で被覆したことを特徴とする表面被覆酸化物粒子に係る。

【0007】また、本発明は、酸化チタン、酸化亜鉛もしくは酸化セリウムより選ばれる酸化物粒子の表面に重合触媒を形成し、該触媒上で重合性単量体を重合せしめることにより高分子重合体で被覆することを特徴とする表面被覆酸化物粒子の製造方法に係る。また本発明は、表面被覆酸化物粒子の配合された化粧料に係る。

**【0008】**

【発明の実施の形態】本発明の表面被覆酸化物粒子の芯材としては、酸化チタン、酸化亜鉛及び酸化セリウムより選ばれる1種または2種以上の酸化物粒子が挙げられる。これらは含水物であってもよい。中でも紫外線遮断性能に優れることからルチル型、アナターゼ型、単斜晶系もしくはアモルファスの酸化チタン粒子が好ましく、中でもルチル型の酸化チタン粒子が特に好ましい。

【0009】用いられる粒子の平均径としては、特に制限はないが、化粧料用途においては、0.002～1 $\mu$ mのものが好ましく、特に好ましくは0.01～0.1 $\mu$ mのものが用いられる。この範囲の粒子径を有するのは、化粧料に配合した際に滑らかさと優れた紫外線遮断能を併有する。

【0010】本発明の表面被覆酸化物粒子に用いられる被覆高分子重合体としては、特に制限はなく、重合性単量体を重合することで得られる各種の高分子重合体を用いることができる。該高分子重合体の具体例としては、オレフィン系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン樹脂等を挙げられる。中でも製造が容易で分散性の高い目的物が得られる点でオレフィン樹脂が特にこのましい。オレフィン樹脂に用いられるオレフィンとしてはエチレン、プロピレン、ブテン及びメチルペンテンを例示でき、これらは単独または2種以上組み合わせ用いることができる。

【0011】本発明において芯材酸化物粒子に対する高分子重合体の被覆量としては、芯材100重量部に対して通常1～500重量部、さらに限定的には1～100

重量部を例示できる。

【0012】本発明の表面被覆酸化物粒子の製造方法としては、芯材粒子の表面に重合触媒を形成し、該触媒上で重合性単量体を重合せしめる方法を例示できる。芯材粒子表面に形成される重合触媒としては、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、ターシャリーブチルハイドロパーオキシド等のラジカル重合触媒、3フッ化ホウ素、4塩化チタン等のカチオン重合触媒、*n*-ブチルリチウム等のアニオン重合触媒、チーグラー系触媒に代表される配位アニオン重合触媒等が挙げられるが、微細粒子上へのポリオレフィン被覆においては配位アニオン重合触媒が好ましく、遷移金属化合物（第一触媒成分）と周期律表第II族または第III族金属の有機金属化合物（第二触媒成分）からなる有機金属錯体触媒が特に好ましい。遷移金属化合物としては、四塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、三塩化チタン、四塩化チタン、六塩化タングステン及び三塩化鉄を例示できる。周期律表第II族または第III族金属の有機金属化合物としては、ジエチルアルミニウムトリクロリド、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチル亜鉛及びジエチルマグネシウムを例示できる。

【0013】芯材粒子表面上への重合触媒形成方法は、触媒の種類や芯材粒子の大きさ等により適宜選択できるが、例えばスプレーコート法、含浸法、転動法、共沈法、蒸着法、スパッタリング法等が挙げられる。

【0014】以下、有機金属錯体触媒を芯材表面上に形成し、該触媒上でオレフィンを重合せしめる方法についてさらに詳しく説明する。有機金属錯体触媒を形成する場合には、有機金属が水と反応し易いため、予め芯材粒子を、100℃～200℃の温度で1～3時間乾燥して用いるのが望ましい。

【0015】第一の方法は、芯材粒子上に第一触媒成分を付着させ、次いで加熱によりこれを還元し第一触媒成分を析出させ、さらに第二触媒成分を第一触媒成分と反応させ有機金属錯体触媒としたのち、オレフィンを導入し、芯材表面で重合させる方法である。

【0016】芯材粒子は、排気された、もしくは窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガスで満たされた反応器中に投入する。第一触媒成分及び第二触媒成分の使用量としては、通常、芯材100重量部に対してそれぞれ0.001～0.1重量部の割合とするのがよい。

【0017】第一触媒成分を芯材表面に付着させるには、気化させた第一触媒成分を反応器中に導入し、芯材粒子と接触させればよく、芯材表面上に存在する微量のOH基等の官能基や結晶構造の欠陥等により芯材表面に第一触媒成分が析出する。気化させた第一触媒成分の反応器中への導入に際しては、不活性ガスとともに導入することができる。

【0018】加熱還元は非酸化性雰囲気下、80℃～300℃の温度で行うことができる。第二触媒成分と芯材

に付着した第一触媒成分との反応は、気相または液相でこれを行うことができる。

【0019】気相中で行う場合は、気化させた第二触媒成分を不活性ガスとともに第一触媒成分の付着した芯材の入った反応器中に導入し、これと接触させることにより行うことができる。該反応は通常、常温～300℃程度、常圧もしくは加圧下に行うことができ、5分～2時間程度で完結する。

【0020】液相中で行う場合は、*n*-ヘプタンまたはベンジンのような有機溶剤中に、第一触媒成分の付着した芯材を分散させ、該分散液中に第二触媒成分を添加して、これと接触させることにより行うことができる。液相中で反応させる方法は、ジエチルアルミニウムクロリド、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチル亜鉛またはジメチルマグネシウムのような液状の第二触媒成分を用いる場合に好ましい方法である。該反応は、通常、常温～使用する溶媒の沸点までの範囲で、常圧もしくは加圧下に行うことができ、5分～3時間程度で完結する。

【0021】オレフィンは、気相または液相で重合させることができる。気相で重合させる場合は、オレフィンを直接、または不活性ガスとともに反応器内に導入して行うことができる。重合条件は、通常、重合条件と同様であり、ポリエチレンを例にとると、温度50℃～170℃、圧力1～60気圧の条件を例示でき、反応は1分～8時間程度で完了する。

【0022】液相で行う場合には、*n*-ヘプタンまたはベンジン等の有機溶媒中に、ガス状のオレフィンを吹き込むことにより、または反応混合物を循環せしめることにより攪拌しながら反応させることができる。この場合の重合条件としては、温度50℃～100℃、圧力1～60気圧の条件を例示でき、反応は1分～8時間程度で完了する。

【0023】第二の方法は、芯材粒子上に第一触媒成分を付着させ、次いで第二触媒成分により第一触媒成分を還元し、芯材粒子表面上に有機金属錯体触媒を形成した後、オレフィンを導入し、芯材表面で重合させる方法である。

【0024】第三の方法は芯材粒子上に第一触媒成分を付着させた後、オレフィンと第二触媒成分を同時に導入し、オレフィンもしくは第二触媒成分により第一触媒成分を還元し、次いで第二触媒成分を芯材粒子上の還元された第一触媒成分と反応させ有機金属錯体触媒とするとともにオレフィンを該触媒により重合せしめる方法である。

【0025】第二、第三の方法における触媒の使用割合、反応方法、重合方法等はいずれも第一の方法に準じて行うことができる。また、第一、第二、第三の方法のいずれの工程も、流動床攪拌等の機械的手段または雰囲気圧手段により、あるいは沸騰振動攪拌や重量攪拌等に

10

20

30

40

50

より粉体を攪拌しつつ行うのが望ましい。

【0026】本発明の表面被覆酸化物粒子は、安全性及び安定性に優れ、高い紫外線遮断性能を有するとともに、潤滑性にも優れるため、化粧料配合材、樹脂充填材、塗料配合材等として有用性が高い。

【0027】本発明の表面被覆酸化物粒子を化粧料として用いる場合、その化粧料としては白粉、ファンデーション、プレストパウダー、口紅、頬紅、アイシャドー、眉墨、アイライナー、マスカラ、ネイルカラー、サンスクリーン等を例示できる。また、本発明の表面被覆酸化物粒子を化粧料として用いる場合、本発明の効果を損なわない範囲で、通常、化粧料に用いられる高級脂肪酸、高級アルコール、合成エステル、ロウ、植物性油脂、動物性油脂、炭化水素、フルオロカーボン、パーフルオロポリエーテル、フルオロアルコキシフオスファゼン等の油剤、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ポリエーテル変性シリコーン、フッ素変性シリコーン、メチルセチル変性シリコーン、アミノ変性シリコーン、環状ジメチルポリシロキサン等のシリコーンオイル等の油剤、水、アルコール、プロピレングリコール等の溶剤、アニオン系、カチオン系、両性もしくはノニオン系の界面活性剤、紫外線吸収剤、防腐剤、殺菌剤、保存剤、酸化防止剤、ホルモン剤、ビタミン剤、保湿剤、香料、染料、顔料等を同時に配合することができる。本発明の表面被覆酸化物粒子及び前記各成分中の粉体類については、配合に際してカップリング剤処理、シリコーン処理、フッ素処理、金属石鹸処理、シリカ処理、アルミナ処理、アミノ酸処理、金属被覆処理、プラズマ処理等の表面処理が行われていてもよい。

【0028】

【実施例】以下に参考例、実施例、比較例及び試験例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。

【0029】参考例（酸化チタン粒子の合成）

チタンテトライソプロポキシドを2.4g/時の流量で、また窒素ガスを0.17Nm<sup>3</sup>/時の流量で同時に加熱器に導入し、180℃に加熱してチタンテトライソプロポキシドを気化した。

【0030】一方、水を8.5g/時の流量で、また窒素ガスを0.16Nm<sup>3</sup>/時の流量で同時に加熱器に導入し、500℃まで加熱した。この加熱水蒸気と気化したチタンテトライソプロポキシドとを反応器内で混合し260℃の温度でチタンテトライソプロポキシドを加水分解して、平均粒子径0.02μmの酸化チタン粒子を得た。

【0031】実施例

参考例で得られた酸化チタン粒子30gを十分乾燥して、ドラムドライヤー型の回転金属反応器に仕込み脱気した。該反応器中で酸化チタン粒子を攪拌しながら、四塩化チタン蒸気0.014gと窒素ガスとの混合ガスを反応器中に導入し、15分攪拌を続けた後、ジエチルア

ルミニウムクロリド蒸気0.08gと窒素ガスとの混合ガスを反応器中に導入してさらに15分間攪拌した。次いで攪拌を続けたまま反応器中にエチレンガスを導入して反応器内を3気圧に昇圧させ、そのままエチレンガスの導入を続けて反応器内を80℃3気圧に保ちながら20分間反応させた。

【0032】生成物は、化学分析及びTEM観察の結果、酸化チタン粒子の表面にポリエチレンが被覆され、酸化チタン79重量%、ポリエチレン21重量%からなる表面被覆酸化物粒子で、遊離のポリエチレンは実質的に存在しなかった。

【0033】比較例

参考例で得られた酸化チタン24gをN-ココイルグルタミン酸カリウム塩0.5%水溶液50mlに十分分散させた。次に、6gのNε-ラウロイル-L-リジンをpH13の水酸化ナトリウム25mlに溶解させた。このNε-ラウロイル-L-リジン水溶液を微粒子二酸化チタン分散液と混合し、攪拌しながら1規定の塩酸を滴下し、中和した。固体を選別、水洗して粉末30gを得た。

【0034】分散性試験

ジメチルポリシロキサン（30000cs）50gに対し、未処理の酸化チタン微粒子、実施例で得られた粉体、及び比較例で得られた粉体150mgをそれぞれ投入し、よく攪拌した後、ローラーを用いて分散させた。得られた試料を40μmの膜厚とし、分光光度計（MP S-2000型、株式会社島津製作所製）を用いて、未処理の酸化チタン微粒子の分散配合物（A）、実施例で得られた粉体の分散配合物（B）、比較例で得られた粉体の分散配合物（C）の波長300nmにおける光透過率（%）をそれぞれ測定したところ、B-A=10.6%、C-A=3.8%であった。これらの結果から、実施例の粉体の分散性は、未処理の酸化チタン微粒子及び比較例の粉体の分散性に比較して優れていることがわかる。

【0035】触媒活性の評価

未処理の酸化チタン微粒子、実施例で得られた粉体、比較例で得られた粉体を0.2gそれぞれ封入した内径5mmのガラス管を280℃に加熱し、ヘリウムガスを流速80ml/分で流しながら、イソプロピルアルコールを3μl注入し、下流に接続したガスクロマトグラフでイソプロピルアルコールの残存量を分析し、分解率を算出した。この結果、実施例で得られた粉体における分解率は0.7%であり、比較例で得られた粉体における分解率は1.9%であり、未処理の酸化チタン微粒子における分解率は87.1%であった。これらの結果から、本発明に従う実施例で得られた粉体においては、触媒活性が抑制されていることがわかる。

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、分散性に優れ、かつ触

媒活性が抑制された酸化チタン、酸化亜鉛、もしくは酸化セリウム粒子とすることができる。従って、化粧料等の配合に適した酸化物粒子とすることができる。

【0037】本発明の製造方法によれば、酸化物粒子の表面に重合触媒を形成し、該触媒上で重合性単量体を重

合せしめることにより、高分子重合体で被覆させているので、酸化物粒子の表面を高分子重合体で均一に被覆することができる。従って、分散性に優れ、かつ触媒活性の抑制された酸化物粒子とすることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成11年4月23日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 表面被覆酸化物粒子及びそれを用いる化粧料

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化チタン、酸化亜鉛もしくは酸化セリウムより選ばれる酸化物粒子の表面に重合触媒を形成し、該触媒上で重合性単量体を重合せしめることにより高分子重合体で被覆したことを特徴とする表面被覆酸化物粒子。

【請求項2】 酸化チタン、酸化亜鉛もしくは酸化セリウムより選ばれる酸化物粒子の表面に重合触媒を形成し、該触媒上でオレフィンを重合せしめることによりポリオレフィンで被覆したことを特徴とする表面被覆酸化物粒子。

【請求項3】 前記重合触媒が配位アニオン重合触媒である請求項2に記載の表面被覆酸化物粒子。

【請求項4】 前記配位アニオン重合触媒が、遷移金属化合物（第一触媒成分）と周期律表第II族または第III族金属の有機金属化合物（第二触媒成分）からなる有機金属錯化合物触媒である請求項3に記載の表面被覆酸化物粒子。

【請求項5】 平均粒子径が0.01～0.1 $\mu$ mである請求項1～4のいずれか1項に記載の表面被覆酸化物粒子。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項に記載の表面被覆酸化物粒子を含有する化粧料。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は表面被覆酸化物粒子及びそれを用いる化粧料に関する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決するため鋭意研究した結果、これらの粒子の分散性を改善し、触媒活性を抑制する方法を見出し、本発明を完成させた。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】本発明は、酸化チタン、酸化亜鉛もしくは酸化セリウムより選ばれる酸化物粒子の表面に重合触媒を形成し、該触媒上で重合性単量体を重合せしめることにより高分子重合体で被覆したことを特徴とする表面被覆酸化物粒子に係る。また本発明は、表面被覆酸化物粒子の配合された化粧料に係る。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】芯材粒子表面に形成される重合触媒としては、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、ターシャリーブチルハイドロパーオキシド等のラジカル重合触媒、3フッ化ホウ素、4塩化チタン等のカチオン重合触媒、n-ブチルリチウム等のアニオン重合触媒、チーグラー系触媒に代表される配位アニオン重合触媒等が挙げられるが、微細粒子上へのポリオレフィン被覆においては配位アニオン重合触媒が好ましく、遷移金属化合物（第一触媒成分）と周期律表第II族または第III族金属の有機金属化合物（第二触媒成分）からなる有機金属錯体触媒が特に好ましい。遷移金属化合物としては、四塩化バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、三塩化チタン、四塩化チタン、六塩化タングステン及び三塩化鉄を例示できる。周期律表第II族または第III族金属

の有機金属化合物としては、ジエチルアルミニウムトリクロリド、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチル亜鉛及びジエチルマグネシウムを例示できる。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 7

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 3 7】また、本発明によれば、酸化物粒子の表面に重合触媒を形成し、該触媒上で重合性単量体を重合せしめることにより、高分子重合体で被覆しているので、酸化物粒子の表面を高分子重合体で均一に被覆することができる。従って、分散性に優れ、かつ触媒活性の抑制された酸化物粒子とすることができる。

---

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 C 1/04

C 0 9 C 1/04

1/36

1/36

// C 0 1 F 17/00

C 0 1 F 17/00

A

PAT-NO: JP411286619A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11286619 A  
TITLE: SURFACE-COATED OXIDE PARTICLE  
AND COSMETIC USING SAME  
PUBN-DATE: October 19, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NAKAO, RYUJI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
OTSUKA CHEM CO LTD	N/A

APPL-NO: JP10088496  
APPL-DATE: April 1, 1998

INT-CL (IPC): C09C003/10 , A61K007/42 , C01G009/02 , C01G023/04 ,  
C09C001/00 , C09C001/04 , C09C001/36 , C01F017/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain oxide particles having excellent dispersibility and reduced catalytic activity by forming a polymerization catalyst on the surfaces of particles of an oxide selected among titanium oxide, zinc oxide, and cerium oxide and polymerizing a polymerizable monomer to coat their surfaces with a polymer.

SOLUTION: The core material of an oxide particle may be a hydrated oxide. Rutile, anatase, monoclinic, or amorphous titanium oxide particles are desirable, and among them rutile titanium oxide is particularly desirable. The oxide particles used are desirably ones having a mean article diameter of 0.002-1

COPYRIGHT: (C)1999,JPO